

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-138067

(43)Date of publication of application : 30.05.1995

(51)Int.Cl.

C04B 35/18  
C04B 35/00  
// F02C 7/20  
H01M 8/12

(21)Application number : 06-083816

(71)Applicant : NHK SPRING CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.1994

(72)Inventor : SATO SHIGEMI  
AKI MINCHIYORU  
KOBAYASHI YASUYOSHI  
ANDOU CHIYUU

(30)Priority

Priority number : 05263003 Priority date : 27.09.1993 Priority country : JP

## (54) CERAMIC SPRING MATERIAL AND CERAMIC SPRING AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a ceramic spring causing no decline in its mechanical strength even in an atmosphere at elevated temperatures, low in elastic modulus, and improved in both fracture stress and flexural strength, by heat treatment of a composite sintered compact prepared by dispersing fine carbide particles in a matrix consisting of mullite.

CONSTITUTION: Firstly, a matrix consisting of mullite is subjected to wet mixing with fine powder of at least one kind of carbide selected from among TiC, SiC, VC, NbC, B<sub>4</sub>C, TaC, WC, HfC, Cr<sub>2</sub>C<sub>2</sub> and ZrC, followed by drying into mixed powder. Second, the mixed powder is hot-pressed to produce a composite sintered compact, which is then heat treated at temperatures  $\geq 1200^{\circ}\text{C}$  but not higher than the sintered temperature to obtain the objective ceramic spring material. Finally, this material is formed to a desired shape to obtain the other objective ceramic spring.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.07.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 03.03.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2813132

[Date of registration] 07.08.1998

[Number of appeal against examiner's decision of] 10-05214

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

02.04.1998

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-138067

(43) 公開日 平成7年(1995)5月30日

(51) Int. CL<sup>6</sup> 35/18  
C 0 4 B 35/00  
H F 0 2 C 7/20 Z  
C 0 4 B 35/18  
35/00 H  
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全5頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-83816

(22) 出願日 平成6年(1994)3月29日

(31) 優先権主張番号 特願平5-263003

(32) 優先日 平5(1993)9月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004640

日本発条株式会社

神奈川県横浜市金沢区橋端3丁目10番地

(72) 発明者 佐藤 繁美

神奈川県横浜市金沢区橋端3丁目10番地

日産グループ中央研究所内

(72) 発明者 秋 ▲ミン▼▲チヨル▼

神奈川県横浜市西区中央2丁目46-7 室  
中舎4F-B

(72) 発明者 小林 康良

神奈川県横浜市金沢区橋端3丁目10番地

日産グループ中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 大島 陽一

最終頁に続く

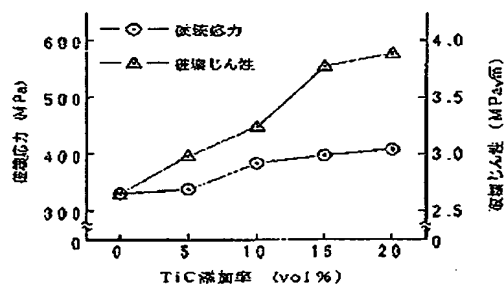
(54) 【発明の名称】 セラミックばね材並びにセラミックばね及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 セラミックばね材を、1000℃以上高温の雰囲気でも強度低下せずかつ安定して使用可能にする。

【構成】 セラミックばね材を、平均粒径0.2μmのムライト粉末 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有率71.8wt%) に、平均粒径1.30μmのTiC粉末を所定量配合し、アルコール中でナイロンボールを用いて24時間湿式混合した後、エバポレータで溶媒を抽出し、さらに真空乾燥炉を用いて乾燥させて、混合粉末を調整し、この粉末を、焼結温度1650℃で4時間、N<sub>2</sub>ガス雰囲気中で、圧力35MPaでホットプレスして、ムライト中に微細な炭化物粒子を分散させた複合焼結体として、所望の形状のばねを製作する。さらに、熱処理を行うと良い。

【効果】 高温度まで強度劣化せずかつ低い弾性率を有するムライトを用い、強度・じん性を向上し、より一層高温の雰囲気で使用可能にする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ムライトからなるマトリクスに炭化物の微細粒子を分散してばね材を形成したことを特徴とするセラミックばね材。

【請求項2】 前記微細粒子が、 $TiC$ 、 $SiC$ 、 $VC$ 、 $NbC$ 、 $B_4C$ 、 $TaC$ 、 $WC$ 、 $HfC$ 、 $Cr_3C_2$ 、 $ZrC$ の少なくとも1種類以上からなることを特徴とする請求項1に記載のセラミックばね材。

【請求項3】 請求項1若しくは請求項2に記載のセラミックばね材からなることを特徴とするセラミックばね。

【請求項4】 ムライトからなるマトリクスに炭化物の微細粒子を分散させた複合焼結体を製作する過程と、前記複合焼結体を $1200^{\circ}C$ 以上焼結温度以下で熱処理する過程とを有することを特徴とするセラミックばねの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、セラミックばね並びにセラミックばね及びその製造方法に関し、特に、高温の雰囲気中使用するのに適するセラミックばね並びにセラミックばね及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来のセラミックばねの材料には、部分安定化ジルコニアや窒化けい素が用いられていた。部分安定化ジルコニアは、酸化物セラミックスであり、応力誘起マルテンサイト変態を利用した強靱化構造により、室温で高強度であるが、高温では強度が低下し、耐熱性に劣るという欠点がある。また、窒化けい素は、非酸化物であり、焼結後の結晶粒形状が柱状晶であることから、強靱な材料であり、さらに $1000^{\circ}C$ 程度まではほとんど強度低下しない。しかしながら、より一層高温になると、焼結助剤として添加した酸化物セラミックス( $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $CeO_2$ 、 $Y_2O_3$ )の影響により強度低下するばかりでなく、非酸化物であるため、高温( $1000^{\circ}C$ 以上)の雰囲気では酸化劣化するという欠点がある。

【0003】このように従来のセラミックばね材としての部分安定化ジルコニアや窒化けい素にあっては、 $1000^{\circ}C$ 以上の高温の雰囲気中で安定して使用することができなく、セラミックばねを各種高温装置に使用することができないという問題があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような従来技術の問題点に鑑み、本発明の主な目的は、 $1000^{\circ}C$ 以上の高温の雰囲気中でも強度低下せずかつ安定して使用可能なセラミックばね並びにセラミックばね及びその製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】このような目的は、本発

明によれば、ムライトからなるマトリクスに炭化物の微細粒子を分散してばね材を形成したことを特徴とするセラミックばね材を提供することにより達成される。特に、前記微細粒子が、 $TiC$ 、 $SiC$ 、 $VC$ 、 $NbC$ 、 $B_4C$ 、 $TaC$ 、 $WC$ 、 $HfC$ 、 $Cr_3C_2$ 、 $ZrC$ の少なくとも1種類以上からなると良い。また、前記セラミックばね材からなるセラミックばね、あるいは、ムライトからなるマトリクスに炭化物の微細粒子を分散させた複合焼結体を製作する過程と、前記複合焼結体を $1200^{\circ}C$ 以上焼結温度以下(好ましくは $1200^{\circ}C$ 以上 $1400^{\circ}C$ 以下)で熱処理する過程とを有することを特徴とするセラミックばねの製造方法を提供することにより達成される。

## 【0006】

【作用】このように、弾性率が低くばねのようなたわみを要求するものに適合し、かつ高温(約 $1400^{\circ}C$ )まで強度劣化しない材料としてのムライト( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )中に微細な炭化物粒子を分散させることにより、ムライトと炭化物粒子との間の熱膨張差により残留応力が発生し、強靱化されると共に、マトリックスであるムライト結晶の粒径よりもかなり小さい粒径の炭化物粒子がムライト結晶の粒内にも存在して、マトリックスを強化し、また、粒径の大きな粒子が粒界に存在して、クラックの進行を妨げることにより強靱化し得る。また、ムライト中に微細な炭化物粒子を分散させた複合焼結体を所望の形状に加工し、 $1200^{\circ}C$ 以上焼結温度以下(好ましくは $1200^{\circ}C$ 以上 $1400^{\circ}C$ 以下)で熱処理してセラミックばねを形成することにより、強度を高め得る。

## 【0007】

【実施例】以下、本発明の好適実施例を詳しく説明する。

【0008】本発明が適用されるセラミックばねは、高温や腐食性ガスの雰囲気中使用されるばねとして用いるのに適するものであり、例えば、ガスタービンや固体燃料電池の高温装置に於ける熱膨張吸収用ばねとして用いられる。

【0009】上記ばねの材料としてのセラミックばね材は、ムライト( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )中に微細な炭化物粒子としての $TiC$ を添加して作られる。例えば、平均粒径 $0.2\mu m$ のムライト粉末( $Al_2O_3$ の含有率 $71.8wt\%$ )に、平均粒径 $1.30\mu m$ の $TiC$ 粉末を所定量配合し、アルコール中でナイロンボールを用いて24時間湿式混合した後、エバポレータで溶媒を抽出し、更に真空乾燥炉を用いて乾燥させて、混合粉末を調整する。この粉末を焼結温度 $1650^{\circ}C$ で4時間、 $N_2$ ガス雰囲気中で、圧力 $35MPa$ でホットプレスして、ムライト中に微細な炭化物粒子を分散させた複合焼結体を製作する。上記焼結体から所望の形状のばねを製作することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ムライトからなるマトリクスに炭化物の微細粒子を分散してばね材を形成したことを特徴とするセラミックばね材。

【請求項2】 前記微細粒子が、 $TiC$ 、 $SiC$ 、 $VC$ 、 $NbC$ 、 $B_4C$ 、 $TaC$ 、 $WC$ 、 $HfC$ 、 $Cr_3C_2$ 、 $ZrC$ の少なくとも1種類以上からなることを特徴とする請求項1に記載のセラミックばね材。

【請求項3】 請求項1若しくは請求項2に記載のセラミックばね材からなることを特徴とするセラミックば

ね。【請求項4】 ムライトからなるマトリクスに炭化物の微細粒子を分散させた複合焼結体を製作する過程と、前記複合焼結体を $1200^{\circ}C$ 以上焼結温度以下で熱処理する過程とを有することを特徴とするセラミックばねの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、セラミックばね材並びにセラミックばね及びその製造方法に関し、特に、高温の雰囲気中で使用するのに適するセラミックばね材並びにセラミックばね及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のセラミックばねの材料には、部分安定化ジルコニアや窒化けい素が用いられていた。部分安定化ジルコニアは、酸化物セラミックスであり、応力誘起マルテンサイト変態を利用した強靱化構造により、室温で高強度であるが、高温では強度が低下し、耐熱性に劣るという欠点がある。また、窒化けい素は、非酸化物であり、焼結後の結晶粒形状が柱状晶であることから、強靱な材料であり、さらに $1000^{\circ}C$ 程度まではほとんど強度低下しない。しかしながら、より一層高温になると、焼結助剤として添加した酸化物セラミックス( $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $CeO_2$ 、 $Y_2O_3$ )の影響により強度低下するばかりでなく、非酸化物であるため、高温( $1000^{\circ}C$ 以上)の雰囲気では酸化劣化するという欠点がある。

【0003】このように従来のセラミックばね材としての部分安定化ジルコニアや窒化けい素にあっては、 $1000^{\circ}C$ 以上の高温の雰囲気中で安定して使用することができなく、セラミックばねを各種高温装置に使用することができないという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような従来技術の問題点に鑑み、本発明の主な目的は、 $1000^{\circ}C$ 以上の高温の雰囲気中でも強度低下せずかつ安定して使用可能なセラミックばね材並びにセラミックばね及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】このような目的は、本発

明によれば、ムライトからなるマトリクスに炭化物の微細粒子を分散してばね材を形成したことを特徴とするセラミックばね材を提供することにより達成される。特に、前記微細粒子が、 $TiC$ 、 $SiC$ 、 $VC$ 、 $NbC$ 、 $B_4C$ 、 $TaC$ 、 $WC$ 、 $HfC$ 、 $Cr_3C_2$ 、 $ZrC$ の少なくとも1種類以上からなることと良い。また、前記セラミックばね材からなるセラミックばね、あるいは、ムライトからなるマトリクスに炭化物の微細粒子を分散させた複合焼結体を製作する過程と、前記複合焼結体を $1200^{\circ}C$ 以上焼結温度以下(好ましくは $1200^{\circ}C$ 以上 $1400^{\circ}C$ 以下)で熱処理する過程とを有することを特徴とするセラミックばねの製造方法を提供することにより達成される。

【0006】

【作用】このように、弾性率が低くばねのようなたわみを要求するものに適合し、かつ高温(約 $1400^{\circ}C$ )まで強度劣化しない材料としてのムライト( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )中に微細な炭化物粒子を分散させることにより、ムライトと炭化物粒子との間の熱膨張差により残留応力が発生し、強靱化されると共に、マトリックスであるムライト結晶の粒径よりもかなり小さい粒径の炭化物粒子がムライト結晶の粒内にも存在して、マトリックスを強化し、また、粒径の大きな粒子が粒界に存在して、クラックの進行を妨げることにより強靱化し得る。また、ムライト中に微細な炭化物粒子を分散させた複合焼結体を所望の形状に加工し、 $1200^{\circ}C$ 以上焼結温度以下(好ましくは $1200^{\circ}C$ 以上 $1400^{\circ}C$ 以下)で熱処理してセラミックばねを形成することにより、強度を高め得る。

【0007】

【実施例】以下、本発明の好適実施例を詳しく説明する。

【0008】本発明が適用されるセラミックばねは、高温や腐食性ガスの雰囲気中で使用されるばねとして用いるのに適するものであり、例えば、ガスタービンや固体燃料電池の高温装置に於ける熱膨張吸収ばねとして用いられる。

【0009】上記ばねの材料としてのセラミックばね材は、ムライト( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )中に微細な炭化物粒子としての $TiC$ を添加して作られる。例えば、平均粒径 $0.2\mu m$ のムライト粉末( $Al_2O_3$ の含有率 $71.8wt\%$ )に、平均粒径 $1.30\mu m$ の $TiC$ 粉末を所定量配合し、アルコール中でナイロンボールを用いて24時間湿式混合した後、エバポレータで溶媒を抽出し、更に真空乾燥炉を用いて乾燥させて、混合粉末を調整する。この粉末を焼結温度 $1650^{\circ}C$ で4時間、 $N_2$ ガス雰囲気中で、圧力 $35MPa$ でホットプレスして、ムライト中に微細な炭化物粒子を分散させた複合焼結体を製作する。上記焼結体から所望の形状のばねを製作することができる。

【0010】なお、上記実施例では炭化物粒子としてTiCを添加した場合について示したが、TiCに限るものではなく、SiCを用いても良い。この場合には、平均粒径0.27 $\mu$ mのSiC粉末を用いて、他の条件は前記と同様であって良い。さらに、ムライトと焼結過程で反応しないものであれば他の炭化物であって良く、例えば、VC、NbC、B<sub>4</sub>C、TaC、WC、HfC、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、ZrCなどを用いることができ、また、複数を併用しても良い。

【0011】このようにして製作されたセラミックばねの機械的特性を以下に示す。まず、上記焼結体から3×4×40mmのサイズの試験片を板ばねとして切り出し、炭化物粒子としてTiC・SiCを用い、各添加量が0から5vol%刻みで20vol%までの各試験片を用意する。その表面を研削・研磨する。その弾性率を3点曲げ法で測定し、硬度をビッカース硬度計で測定し、破壊じん性を、荷重49N、保持時間15秒の条件下でのIF法で評価し、破壊強度を、スパン長さ30mm、クロスヘッド速度0.5mm/分の3点曲げ試験で測定した。

【0012】ムライト単体の平均粒径は1.70 $\mu$ mであり、ムライト・20vol%TiCの平均粒径は1.1 $\mu$ mであり、ムライト・20vol%SiCの平均粒径は0.5 $\mu$ mであった。弾性率は、ムライト単体(約21GPa)に対して添加率の増大に伴って大きく(20vol%で約23GPa)なる傾向を示した。また、硬度は、添加率に依存せず、ほぼ一定(11GPa)であった。

【0013】図1に、TiCの各添加率と、破壊応力及び破壊じん性との各関係の試験結果を示す。図に示されるように、添加率の増大に伴って、破壊応力及び破壊じん性共増大し、破壊応力では、ムライト単体(331MPa)に対して、20vol%TiC添加ばねが約1.23倍(408MPa)まで向上し、破壊じん性では、2.65MPa・m<sup>1/2</sup>から3.88MPa・m<sup>1/2</sup>まで約1.46倍向上した。図2は、SiCの各添加率に対する図1と同様の図である。この場合には、添加率の増大に伴って、破壊じん性はそれ程大きく変化しなかったが、破壊応力は、増大し、20vol%SiC添加ばねが約1.68倍(556MPa)まで向上した。

【0014】炭化物粒子の添加率の増大に伴って強度が増大するのは、ムライト中に微細な炭化物粒子を分散させることにより、ムライトと炭化物粒子との間の熱膨張差により残留応力が発生して強硬化されると共に、マトリックスであるムライト結晶の粒径よりもかなり小さい粒径の炭化物粒子がムライト結晶の粒内に存在してマトリックスを強化し、また、粒径の大きな粒子が粒界に存在してクラックの進行を妨げることにより強硬化されたと考えられる。

【0015】なお、上記試験結果から、炭化物添加率

は、1~30vol%の範囲内で、目的に合わせて変化させると良い。添加率の増加に伴って強硬化するが、弾性率も増加するため、目的に合わせて添加量を決定する必要がある。いずれにしても、高温や腐食性ガス雰囲気で使用可能なセラミックばねの材料として適する。

【0016】次に、上記複合焼結体を熱処理してセラミックばねを製造する場合について図3を参照して以下に示す。

【0017】前記したように、ムライト原料粉末と炭化物(TiCあるいはSiC粉末)とを前記と同様に湿式混合し(ステップST1)した後、エバポレータで溶媒を抽出してから真空乾燥炉を用いて乾燥して混合粉末を調整し、その粉末を前記と同様にホットプレスして複合焼結体を製作し(ステップST2)。その焼結体を研削及び研磨による機械加工にて前記と同形状の3×4×40mmのサイズの試験片をばね片として製作する(ステップST3)。そのばね片を、大気中で例えば1300℃の温度で1時間熱処理する(ステップST4)。

【0018】図4に、上記条件で熱処理を行ったばね片のSiCの各添加率と破壊応力との関係の試験結果を示す。図には、ムライト単体と、平均粒径0.27 $\mu$ mのSiC粉末を用いた場合と、平均粒径1.20 $\mu$ mのSiC粉末を用いた場合との各場合について、それぞれ上記熱処理の実施の有無に分けて示している。

【0019】図から分かるように、ムライト単体の場合には、熱処理による破壊応力の向上がほとんど認められないが、ムライト/SiC複合体の場合には、上記熱処理を行うことにより破壊応力が著しく向上した。特に、SiCを20vol%添加した場合には、熱処理を行わなかった場合の約600MPaから約800MPaまで増大し、約30%向上した。

【0020】また、図5及び図6に、平均粒径0.27 $\mu$ mのSiC粉末を用いた場合と、平均粒径1.20 $\mu$ mのSiC粉末を用いた場合との各場合について、それぞれ1200℃で2時間、1300℃で1時間、1400℃で0.5時間の熱処理を行った場合のSiCの各添加率と3点曲げ破壊試験による曲げ強さとの関係の試験結果を示す。なお、図5の平均粒径0.27 $\mu$ mのSiC粉末を用いた場合には1300℃で5時間の熱処理を行った場合についても示している。

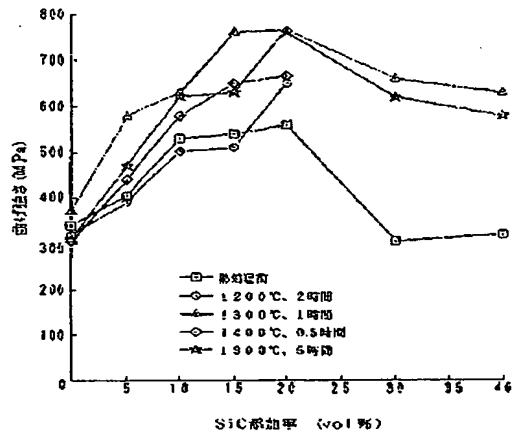
【0021】図5及び図6に示されるように、それぞれSiC粉末を20vol%添加した場合に曲げ強さが高く、1300℃で1時間の熱処理を行った場合に最も強度が向上した。また、熱処理温度の上限としては、焼結温度(本実施例では1650℃)以下であれば良いが、好ましくは実施例で示した1400℃以下である。

【0022】

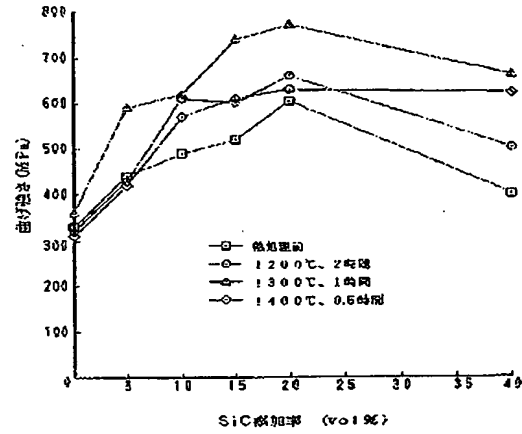
【発明の効果】このように本発明によれば、高温強度特性に優れ1400℃まで強度劣化せず、かつばねのようにたわみを要求するものに適するように低い弾性率を有



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H01M 8/12

識別記号

片内整理番号

9444-4K

F I

技術表示箇所

(72)発明者 安藤 柱

神奈川県藤沢市藤ヶ岡3-21-3